

RO/KR 14. 05. 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

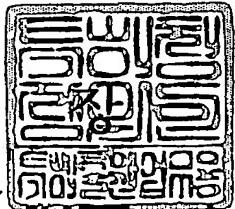
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0030880
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 05월 15일
Date of Application MAY 15, 2003

출 원 인 : 주식회사 케이씨텍 외 1명
Applicant(s) K.C. TECH CO., LTD., et al.

2004 년 05 월 14 일



특 허 청

COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】	출원인 변경 신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003. 10. 22
【구명의인(양도인)】	
【명칭】	학교법인 한양학원
【출원인코드】	2-1998-096893-2
【사건과의 관계】	출원인
【신명의인(양수인)】	
【명칭】	학교법인 한양학원
【출원인코드】	2-1998-096893-2
【신명의인(양수인)】	
【명칭】	주식회사 케이씨텍
【출원인코드】	1-1998-700597-5
【대리인】	
【성명】	남승희
【대리인코드】	9-2003-000036-2
【포괄위임등록번호】	2003-019662-6
【포괄위임등록번호】	2003-068450-5
【대리인】	
【성명】	윤종섭
【대리인코드】	9-2003-000089-8
【포괄위임등록번호】	2003-019660-1
【포괄위임등록번호】	2003-068453-7
【대리인】	
【성명】	조진태
【대리인코드】	9-2003-000088-1
【포괄위임등록번호】	2003-019661-9
【포괄위임등록번호】	2003-068452-0
【대리인】	
【성명】	이성규
【대리인코드】	9-2003-000083-0
【포괄위임등록번호】	2003-019663-3
【포괄위임등록번호】	2003-068451-2

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2003-0030880
【출원일자】 2003.05.15
【심사청구일자】 2003.05.15
【발명의 명칭】 CMP 용 세리아 연마제 및 그 제조 방법
【변경원인】 일부양도
【취지】 특허법 제38조제4항·실용신안법 제20조·의장법 제24조 및 상표법 제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다. 대리인
남승희 (인) 대리인
윤종섭 (인) 대리인
조진태 (인) 대리인
이성규 (인)
【수수료】 13,000 원
【첨부서류】 1. 양도증_1통 2.인감증명서_1통

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0042
【제출일자】	2003.05.15
【발명의 명칭】	CMP용 세리아 연마제 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Ceria Abrasives for CMP and Methods of Fabricating the Same
【출원인】	
【명칭】	학교법인 한양학원
【출원인코드】	2-1998-096893-2
【대리인】	
【성명】	남승희
【대리인코드】	9-2003-000036-2
【포괄위임등록번호】	2003-019662-6
【대리인】	
【성명】	윤종섭
【대리인코드】	9-2003-000089-8
【포괄위임등록번호】	2003-019660-1
【대리인】	
【성명】	조진태
【대리인코드】	9-2003-000088-1
【포괄위임등록번호】	2003-019661-9
【대리인】	
【성명】	이성규
【대리인코드】	9-2003-000083-0
【포괄위임등록번호】	2003-019663-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백운규
【성명의 영문표기】	PAIK,Un Gyu
【주민등록번호】	640302-1841015
【우편번호】	135-836
【주소】	서울특별시 강남구 대치동 선경아파트 10동 803호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

박재근

【성명의 영문표기】

PARK, Jae Gun

【주민등록번호】

590727-1090625

【우편번호】

463-500

【주소】

경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 건영아파트 1003동
1901호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김상균

【성명의 영문표기】

KIM,Sang Kyun

【주민등록번호】

750507-1108613

【우편번호】

604-020

【주소】

부산광역시 사하구 하단동 남영아파트 7동 303호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

가토 다케오

【성명의 영문표기】

KATOH,Takeo

【주소】

서울시 성동구 금호동 1가 633 벽산아파트 305동 104호

【국적】

JP

【발명자】

【성명의 국문표기】

박용국

【성명의 영문표기】

PAKR,Yong Kook

【주민등록번호】

740426-1017615

【우편번호】

133-817

【주소】

서울특별시 성동구 사근동 219-2 남강그린하우스 208호

【국적】

KR

【심사청구】

【취지】

청구

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

남승희 (인) 대리인

윤종섭 (인) 대리인

조진태 (인) 대리인

이성규 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	10	면	10,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	21	항	781,000	원
【합계】			820,000	원
【감면사유】			학교	
【감면후 수수료】			410,000	원
【첨부서류】			1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 세리아 슬러리와 폴리머타입과 모노머타입을 혼합 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 화학적 첨가제를 포함하는 CMP용 연마제에 관한 것이고, 또한 본 발명은 세리아 슬러리를 준비하는 단계, 폴리머타입 물질과 모노머타입 물질을 반응기에서 혼합하고 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 합성물로서 화학적 첨가제를 제조하는 단계, 및 상기 슬러리와 상기 화학적 첨가제를 혼합하는 단계를 포함하는 CMP용 연마제의 제조 방법에 관한 것이다. 이로써, 본 발명의 연마제를 STI CMP용 연마제로서 사용할 경우, 초고집적 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴에 대한 적용이 가능하고, 또한, 본 발명에 의한 CMP용 연마제는 연마율(Removal rate), 연마 선택비, 및 면내 불균일성(WIENU)이 우수하며, 마이크로-스크래치를 최소화하는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

고집적반도체, CMP, 세리아연마제, 슬러리, 화학적첨가제

【명세서】**【발명의 명칭】**

CMP용 세리아 연마제 및 그 제조 방법{Ceria Abrasives for CMP and Methods of Fabricating the Same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 CMP용 세리아 연마제의 대략적인 제조 공정도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 CMP용 슬러리의 점도 거동을 나타내는 실험 결과이다.

도 3(a)는 종래 기술의 연마용 연마제의 연마 특성중 산화막 필름에 대한 잔류 입자 비교 실험 결과이고,

도 3(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 CMP용 연마제의 연마 특성중 산화막 필름에 대한 잔류 입자 실험 결과이다.

도 4(a)는 종래 기술의 연마용 연마제의 연마 특성중 질화막 필름에 대한 잔류 입자 비교 실험 결과이고,

도 4(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 CMP용 연마제의 연마 특성중 질화막 필름에 대한 잔류 입자 실험 결과이다.

도 5는 STI 공정의 간략 설명도이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- 8> 본 발명은 다층 금속배선구조의 반도체 소자의 제조 공정 중에서 화학적 기계적 연마 (Chemical Mechanical Planarization ; CMP) 공정에 사용되는 연마제 및 그 제조방법에 관한 것이고, 더욱 구체적으로는 256 메가디램급 이상의 ($0.13\mu m$ 이하의 디자인률) 초고집적 반도체 제조 공정에 필수적으로 적용되어지는 STI (Shallow Trench Isolation) 공정을 위한 화학적 기계적 연마 공정에 사용되는 연마제 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- 9> 기존의 반도체내 소자의 절연방식인 실리콘의 국부적 산화 (Local Oxidation of Silicon ; LOCOS) 공정은 디자인률이 $0.25\mu m$ 이하로 떨어지면서 한계점에 이르게 되고 이를 대신해서 새로운 공정인 STI 공정이 도입되었다.
- 10> 이러한 STI공정을 도 5의 (a) 내지 (e)를 참조하여 간략히 설명하면 다음과 같다. 이 공정은 우선 도 5(a)에서 보는 바와 같이, 실리콘 웨이퍼 표면(11)에 질화막(Si_3N_4 Film : 13)을 증착시키고 질화막(13)을 패터닝한 후(도 5(b) 참조), 소자가 형성될 부분 사이인 절연 영역에 흠(trench : 도 5(c)상의 도면번호 15)을 판다. 이어서 그 흠(15)사이에 절연물질, 즉 산화막 (SiO_2 Film : 17)을 채워 넣은 다음(도 5(d) 참조), 산화막을 CMP공정으로 연마제거하여 평탄화를 수행한다(도 5(e) 참조).
- 11> 이때, 반도체 회로는 실리콘 기판의 손상에 굉장히 민감하게 반응하는데 이러한 손상을 없애기 위해서는 CMP공정시 소자부분을 보호하는 질화막에서 연마가 멈추어야 한다. 이러한 광역적 평탄화가 진행되는 동안 산화막이 연마되면서 질화막 패턴이 동시에 연마되는 경우에는 질화막

패턴의 손실로 인하여 산화막이 과잉 제거되는 디싱(도 5(e)에서 점선으로 표시) 현상이 발생한다. 따라서 STI CMP 공정에 사용되는 연마제는 산화막과 질화막의 연마 속도의 고선택비 특성이 요구되어 진다.

- 2> STI CMP 공정의 원리는 광역 평탄화를 달성하는 기술로서, 웨이퍼를 연마포 (탄성 Pad) 표면 위에 접촉하도록 한 상태에서 고선택비 연마제를 공급하여 웨이퍼 표면을 화학적으로 반응시키면서 플래튼(Platen)과 캐리어(Wafer Holder)를 운동시켜 물리적으로 웨이퍼 표면의 산화막을 제거하고 질화막에 이르러 연마가 멈추게 하여 소자의 절연과 동시에 웨이퍼 표면을 광역 평탄화를 달성하는 것이다.
- 3> 이런 STI CMP용 연마제에서 요구되는 특성은 고선택비, 연마속도, 분산안정성, 마이크로-스크래ച(micro-scratch) 안정성이며, 좁고 균일한 적정입도 분포와 $1\mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 큰 입자 개수가 일정한 범위 내에 존재하여야 한다.
- 4> 이러한 STI CMP용 연마제를 제조하기 위한 종래의 기술에는 히타찌에서 2001년에 발명한 세리아 입자의 합성방법과 이를 이용한 고선택비 연마제 제조방법 (미국특허 6,221,118)이 있다. 여기에서는 STI CMP용 연마제 특성에서 요구되는 입자와 고분자를 이용한 제조법에 관하여 매우 까다롭고 광범위한 영역에 걸쳐 설명되어 있다.
- 5> 또 다른, 종래의 기술로는 히타찌에서 2002년에 발명한 다양한 세리아 입자의 합성방법 및 이를 이용한 고선택비 연마제 제조방법 (미국특허 6,420,269) 등이 있다. 그러나 이러한 종래기술 혹은 발명에는 기본적인 선택비적 특성과 연마율에 대해서만 표시되어 있고, 반도체 STI CMP용 연마제, 특히 고선택비 (High

Selectivity) 연마제로서 요구되는 특성인 입도 분산성, 점도, $1\mu\text{m}$ 이상 대입자(large particle) 등과 첨가된 화학물질의 용도 및 첨가량에 대하여는 구체적으로 명시되어 있지 않고, 발명의 범위가 너무나 광범위하고 불분명하게 표시되어 있다.

<16> 따라서 반도체 CMP용 연마제, 특히 STI CMP용 연마제에서 명확하게 요구되는 다양한 패턴에서의 적용특성과 평균입도, 입도 분산성, 점도, $1\mu\text{m}$ 이상 대입자 거동에 대한 종합적이고 구체적인 CMP용 연마제와 이를 이용한 연마제의 개발이 요구되어지고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 이와 같은 종래의 문제점을 고려하여, 종래 기술에 속하는 공지된 여러 분산장비 및 분산기술을 적정하게 운용하여 $0.25\mu\text{m}$ 이하의 초고집적 반도체 제조공정 중 STI 공정을 위한 화학적 기계적 연마공정에 필수적인 고성능 나노 세리아 슬러리의 구체적인 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<18> 또한, 본 발명은 상기에서 제조된 슬러리에 화학적 첨가제를 혼합하여 고선택비의 연마특성을 가져 다양한 패턴에 적용이 가능하고, 최근까지도 규격이 명확하게 설정되어있지 않으면서 CMP 공정후 반도체 제조공정에 가장 치명적인 마이크로-스크래치를 억제하기 위한 CMP용 연마제 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성】

<19> 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 한 양태로서 본 발명의 CMP용 연마제는 세리아(CeO_2) 슬러리와

<20> 폴리머타입과 모노머타입을 혼합 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 화학적 첨가제를 포함한다.

- 1> 상기 세리아 슬러리는 세리아 분말, 물 및 음이온계 고분자 화합물을 포함하면서 점도 거동이 뉴턴 거동을 나타내며, 상기 음이온계 고분자 화합물은 폴리메타크릴산, 암모늄 폴리메타크릴레이트, 폴리카르복실네이트, 및 카르복실-아크릴 폴리머로 구성된 군으로부터 선택되어진 어느 하나를 이용할 수 있다.
- 2> 또한, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입으로서는 폴리아크릴산 (PAA) 또는 알킬 메타크릴레이크가 적당하고, 상기 모노머타입으로서는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 에틸-메타크릴아미드, 비닐피리딘 및 비닐피롤리돈으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 슬러리 대 상기 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것이 바람직하다.
- 3> 또한, 상술한 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 양태로서 CMP용 연마제의 제조 방법은
- 4> 세리아 슬러리를 준비하는 단계,
- 5> 폴리머타입 물질과 모노머타입 물질을 반응기에서 혼합하고 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 합성물로서 화학적 첨가제를 제조하는 단계, 및
- 6> 상기 슬러리와 상기 화학적 첨가제를 혼합하는 단계를 포함한다.
- 7> 한편, 본 발명에서 중요한 사항으로서, 본 발명의 CMP용 연마제는 산화막의 연마율을 조절하고 산화막과 질화막에 대한 고선택비 특성을 가지도록 하기 위하여 세리아 슬러리와 화학적 첨가제의 제조를 별도로 한다.
- 8> 도 1의 공정도를 참조하여 상기 세리아 슬러리의 제조방법과 상기 화학적 첨가제의 제조방법을 각각 설명하면 아래와 같다.

- ▷ (슬러리의 제조)
- ▷ 상기 세리아 슬러리의 제조 단계는 우선 세리아를 고상합성법으로 제조하는 단계부터 시작하여
 ,
 ,
- ▷ 상기의 제조된 세리아를 물과 혼합하는 단계,
- ▷ 상기 혼합단계로부터 얻어지 혼합물을 고에너지 분쇄 밀러로 분쇄하는 단계 및
- ▷ 상기 분쇄단계로부터 얻어진 분쇄물을 고압 분산 장비로 분산시키는 단계를 거친 다음,
- ▷ 상기 분산단계로부터 얻어진 분산물에 음이온계 고분자 화합물을 첨가하여 분산 안정화하는 단계를 포함한다.
- :5> 상기의 세부적인 각각의 단계를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- :6> 본 발명에서 사용되는 세리아 입자를 고상 합성법으로 합성한 다음, 합성된 연마입자와 초순수를 고전단 혼합기 (High Shear Mixer)에서 혼합하여 제조한다. 혼합후 입자의 크기를 제어하기 위해 고에너지 분쇄 밀러 (High Energy Attrition Miller)에서 분쇄한다. 이때 연마입자의 농도는 10~50중량% 범위를 유지하며, 적정 혼합비율은 20~40 중량%가 되도록 혼합하는 것이 좋다.
- :7> 분쇄시 고에너지 분쇄 밀러의 분당 회전속도를 900~1600 rpm으로 조절하여 100~250nm의 입도 분포를 가지는 슬러리를 얻는다. 분쇄된 슬러리는 펌프를 사용하여 이송한 다음 적절한 분산장비(Media Mill 혹은 초고압 분산장비)를 이용하여 분산을 한다. 이때 분산장비는 어느 장비를 이용하여도 가능하지만, 분산능력의 재현성, 분산공정 중 발생 가능한 오염의 최소화, 그리고 분산 후 평균입도 및 평균입도 분산성 등의 여러 가지 요소를 고려해 볼 때 초고압 분산장비를 사용하는 것이 바람직하다.

- 8> 본 발명에서는 시판되는 초고압 분산장비를 사용하였는데 미국 회사 (Microfluidics Corp.) 제품인 마이크로플루다이저 (Microfluidizer) 혹은 일본 회사 (Nanomizer)의 제품인 나노마이저 (Nanomier) 등을 사용하였으며 어느 장비를 사용해도 무방하다. 단 초고압 분산장비의 핵심인 고경도 분산 대입자의 재질은 내구성을 고려할 때 다이어몬드 재질의 대입자를 사용하는 것이 바람직하다.
- 39> 고압 분산시 적절한 압력은 10,000 ~ 20,000 psi가 바람직하다. 이 범위보다 낮은 압력에서 분산을 하면 분산효율이 충분하지 않으며, 이 범위보다 높은 압력에서는 장비효율 및 대입자의 내구성에 좋지 않은 영향을 미치므로 상기 압력범위에서 분산을 하는 것이 바람직하다.
- 40> 분산이 끝난 슬러리는 평균입도 제어공정이 마무리되었으므로 이 단계에서 적절한 음이온계 고분자 화합물을 첨가하여 세리아 입자의 계면전위를 pH 중성영역에서 음전위를 띄게 함과 동시에 안정화시킨다.
- 41> 여기서 사용되는 음이온계 고분자 화합물은 폴리메타크릴산, 암모늄 폴리메타크릴레이트, 폴리카르복실네이트, 및 카르복실-아크릴 폴리머로 구성된 군으로부터 선택되어진 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다.
- 42> 이러한 고분자 화합물의 풀에 대한 용해도는 기본특성으로 요구된다. 상기 음이온계 고분자 화합물의 첨가범위는 연마입자를 기준하여 0.0001~10.0 중량%가 적당하며, 바람직하게는 0.001 ~ 3.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 ~ 2.0 중량% 가 적당하다. 양이온 물질은 오히려 분산 슬러리내에서 입자간에 재응집을 유발시킬 수 있으며, 분자량이 10,000이상인 경우에도 입자간 재응집을 유발시켜 대입자 생성을 촉진하는 결과가 발생할 수 있다.

- 3> 안정화된 세리아 슬러리의 점도 거동은 뉴튼 거동 (Newtonian behavior)이 바람직하며 이에 대한 유변학적 특성은 도 2에서 자세히 설명되었다. 즉, 도 2에서 보여주듯이, 분산안정화 전의 슬러리는 전단율에 따라 슬러리의 정도가 변화되는 반면에, 분산안정화 후의 슬러리는 전단율이 증가해도 점도 값이 변하지 않는 뉴튼 거동을 나타낸다. 슬러리의 분산안정화 공정이 끝난 후에는 필터를 사용하여 대입자를 신속하게 제거하여 슬러리내의 연마입자의 입도분포를 조절 한다.
- 44> 마지막 단계로서 상기에서 제조된 슬러리는 후술하는 화학적 첨가제와 CMP 공정 직전에 섞는 것이 바람직하므로, 얻어진 슬러리에 초순수를 추가하여 이의 농도를 조절한다.
- 45> 본 발명에 의하면, 분자량 10,000 이하인 음이온성의 유기물 혹은 고분자 화합물을 첨가할 경우, 연마제인 세리아 입자 표면에 고분자 등이 흡착되어 세리아 입자의 계면전위를 pH 중성영역에서 음전위를 띄게 하고 동시에 표면 포텐셜 (surface potential)을 증가시켜 연마제의 분산안정성을 유지시킬 수 있다. 따라서 STI CMP공정에서 요구되는 연마제에 평균입도, 분산안정성, 점도, 대입자 개수 등의 물성과 연마속도, 면내불균일성, 마이크로 스크래치 등에 관한 연마 특성을 부여할 수 있다.
- <46> (화학적 첨가제의 제조)
- <47> 상기 화학적 첨가제의 제조 방법도 도 1의 공정도에서 보는 바와 같이, 우선 폴리머타입의 원료와 모노머타입의 원료를 준비하는 단계에 이어서, 이들을 용매와 함께 혼합 반응시키는 단계와 여기서 얻어진 혼합물에 용매를 추가로 첨가하여 혼합 농도를 조절하는 단계를 포함한다.
- <48> 한편, 본 발명에서 사용되는 폴리머타입과 모노머타입을 혼합 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 화학적 첨가제에서, 2가지 관능기로 이루어진 폴리머를 코폴리머(copolymer)라고 하며

, 본 발명에서 만들어지는 폴리머는 다중 관능성(multi-functional)폴리머 또는 그라프트 코폴리머이다.

- > 여기서 사용되는 폴리머타입으로는 폴리아크릴산 (PAA) 또는 알킬 메타크릴레이트를 사용하고, 모노머타입으로는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 에틸-메타크릴아미드, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈을 사용하며, 이들을 반응기에서 혼합하고 합성하여 화학적 첨가제를 제조한다. 이때 사용되는 폴리아크릴산 (PAA) 또는 알킬 메타크릴레이트의 분자량은 2,000~1,000,000가 적당하며, 바람직하게는 5,000~500,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 100,000이 적당하다.
- :0> 반응기에서 합성된 화학적 첨가제는 각각의 합성된 고분자의 관능기 (functional group)에 따라 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴 및 공정에의 적용이 가능하다. 합성된 첨가제의 첨가량은 용매에 대해 0.03~10 중량%가 적당하며, 바람직하게는 0.05~5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~3 중량%가 적당하다.
- 51> 상기 슬러리 대 상기 화학적 첨가제의 혼합 비율을 1:1이 되도록 하면서, 다양한 폴리머 분자의 합성으로 제조된 화학적 첨가제를 상기의 세리아 슬러리에 혼합하여 CMP용 연마제로 사용하면, 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴에서의 적용이 가능해 진다.
- 52> 예를 들면, 저밀도의 STI 패턴의 평탄화에 적용되는 화학적 첨가제는 폴리머 타입의 폴리아크릴산 (PAA) 또는 알킬 메타크릴레이트와 모노머 타입의 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 또는 에틸-메타크릴아미드를 혼합하여 합성된 것이며, 이렇게 합성된 화학적 첨가제를 세리아 슬러리에 혼합하여 연마제로 사용하면, 산화막의 연마율을 증가시켜 산화막과 질화막의 선택비를 더욱 높혀 공정속도(연마속도)를 증가 시킬 수 있다.

- <53> 또한, 고밀도의 STI 패턴의 평탄화에 적용되는 화학적 첨가제는 폴리머 타입의 폴리아크릴산(PAA) 또는 알킬 메타크릴레이트와 모노머 타입의 비닐피리딘 또는 비닐피롤리돈을 혼합하여 합성된 것이며, 이를 사용할 경우 웨이퍼 표면의 패턴 부분중 소자가 형성될 부분에 보호층(passivation layer)이 형성되며, 이렇게 형성된 보호층은 질화물층 패턴의 손실로 인하여 산화물층이 과잉 제거되는 디싱(dishing) 현상의 발생을 억제할 수 있다. 보호층은 패턴의 간격이 작아질수록 생기기 쉬운 소자의 손상을 최소화하기 위해 형성한다.
- <54> 이러한 화학적 첨가제는 반도체 소자의 CMP 공정 직전에 세리아 슬러리와 혼합하여 사용할 경우 본 발명의 CMP용 연마제로서 최상의 결과를 얻을 수 있다.
- <55> 화학적 첨가제에 들어가는 각 성분의 결과는 실시예에서 자세하게 제시하였다. 또한 이러한 실시예를 거쳐서 제조된 본 발명의 CMP용 연마제의 연마성능 사례도 연마성능 시험예에서 자세하게 제시하였다.
- <56> (실시예)
- <57> (실시예 1)
- <58> 합성된 고순도 세리아 50kg, 초순수 150kg 을 고전단 혼합기에서 혼합한 다음 초고압 분산을 거쳐 고에너지 분쇄밀러 등을 이용하여 입도 제어 공정을 한다. 이어서 추가적인 음이온계 고분자 화합물로서 암모늄 폴리메타크릴레이트(제품명 DarvanC 이며, R.T. Vanderbilt 사의 제품)를 첨가하는데, 이 때 첨가량은 세리아 분말에 대해 약 1중량%가 되는 양이다. 그런 다음 추가적인 초순수 480kg을 첨가한 후 다시 교반하여 10중량%로 만든 다음, 최종 슬러리 샘플 제조시 10중량%의 슬러리 2kg과 초순수 8kg을 섞어서 최종 2중량%의 세리아 슬러리 10kg을 만든다. 실시예로써 2중량%로 연마입자 농도를 조정하였다.

- > 한편, 상기와는 별도로 폴리아크릴산 (PAA) 0.3kg과 아크릴아미드 0.05kg을 소량의 용매(초순수)와 혼합하여 반응시키고 추가적인 초순수를 9.5kg을 첨가하여 약 10kg의 화학적 첨가제(액상)를 만든다.
- ① 이어서, 먼저 제조된 세리아 슬러리와, 상기에서 만든 화학적 첨가액을 혼합하는데, 이들 슬러리 대 화학적 첨가액은 1:1 비율로 혼합한다. 이러한 방법과 조성으로서 제조된 슬러리와 화학적 첨가액으로부터 제조된 연마제의 물성 및 연마성능 사례를 표 2 및 표 3, 그리고 도 3와 4에서 자세하게 비교예와 함께 제시하였다.
- ii> (실시예 2 내지 10)
- iii> 실시예 2내지 10은 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 슬러리를 이용하는데, 다만 화학적 첨가제만 표 1에 나타난 화합물로 대체하여 혼합하고, 이들 슬러리 대 화학적 첨가제도 실시예 1과 동일하게 1:1 비율로 혼합하였다.
- 63> [표 1] 각 실시예의 화학적 첨가제의 화합물의 종류
- 64>
- | | 폴리머 타입 | 보노머 타입 |
|--------|-------------|------------|
| 실시예 1 | 폴리아크릴산(PAA) | 아크릴 아미드 |
| 실시예 2 | | 메타크릴아미드 |
| 실시예 3 | | 에틸-메타크릴아미드 |
| 실시예 4 | | 비닐파리딘 |
| 실시예 5 | | 비닐파클리돈 |
| 실시예 6 | 알킬 메타크릴레이트 | 아크릴 아미드 |
| 실시예 7 | | 메타크릴아미드 |
| 실시예 8 | | 에틸-메타크릴아미드 |
| 실시예 9 | | 비닐파리딘 |
| 실시예 10 | | 비닐파클리돈 |
- 65> [비교예 1]
- 66> 여기서는 실시예 1과 같은 방법으로 슬러리를 제조하지만, 화학적 첨가제를 혼합하지 않는다.

▷ 또한, 상업적으로 시판중인 연마제와 비교를 위해 일본 히타찌사의 HS 8005에 대한 시험결과를 실시예의 실험결과와 같이 나타내었다.

▷ (각종 연마제의 물성 비교 시험)

▷ 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 제조된 CMP용 연마제 및 일본 히타찌사의 HS8005를 사용하여 각종 물성 시험을 실시하였다.

▷ 연마제의 각 종 물성 측정은 아래의 측정기를 이용하였다.

71> 1) 평균입도 : 미국 회사(Coulter-Beckman) N4 Plus로 측정

72> 2) 분산안정성 : 쿨터사의 N4 Plus 의 표준 편차

73> 3) 점도: 브룩필드(Brookfield) 점도계 DVII+ 로 측정

74> 4) 제타-포텐셜 (Zeta-Potential) : 미국 회사 (Colloidaldynamic) Acousto -Sizer II 로 측정

75> 5) 입자 테이터 : 미국 PSS사 AccuSizer 780APS로 측정

76> 각각의 실시예, 비교예 및 HS8005 연마제에 대한 물성 시험 결과를 하기의 표2에 나타내었다.

77> [표 2] 실시예 등에 대한 CMP용 연마제의 물성 결과

구분	평균입도 (단위: nm)	분산안정성 (단위: nm)	점도 (단위:cP)	Zeta-Potential (단위:mV)	Number % $>1.09 \mu\text{m}$
실시예 1	180	53	1.5	-66	0.04%
실시예 2	183	54	1.4	-66	0.04%
실시예 3	182	53	1.5	-65	0.03%
실시예 4	185	53	1.5	-65	0.04%
실시예 5	186	54	1.4	-65	0.03%
실시예 6	182	52	1.5	-65	0.03%
실시예 7	181	53	1.4	-65	0.04%
실시예 8	183	54	1.5	-67	0.03%
실시예 9	187	57	1.4	-63	0.04%
실시예 10	186	54	1.6	-65	0.04%
비교예 1	181	54	1.3	-117	0.03%
HS 8005	260	48	1.5	-52	0.12%

▶ 표 2의 분석 결과를 살펴보면, 평균입도와 분산안정성은 실시예와 비교예 모두 좋은 결과를 보인다. 하지만 실시예의 제타포텐셜 값이 비교예의 값보다 작은 것은 화학적 첨가제를 혼합하게 되면 제타포텐셜 값이 줄어드는데 이러한 결과로 인해 연마제의 시간에 따른 안정성에 문제가 생기게 되며 따라서 본문에 제시한 대로 CMP공정 직전에 혼합하는 것이 가장 좋은 결과를 낼 수 있다는 것이다. 그러나 화학적 첨가액 없이는 질화막의 연마를 막을 수 없고 잔류입자나 스크래치의 증가를 가져온다.

▶ 또한 히타찌사의 HS8005의 특성과 비교하여 보면, 본 발명의 실시예의 연마제들은 평균입도가 히타찌의 연마제에 비해 작고, 분산안정성이 좋으며, 제타-포텐셜이 크며, 약 $1\mu\text{m}$ 이상 대입자의 분포도 낮아서 더 좋은 특성을 나타낸다.

31> (연마성능시험)

32> 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 제조된 CMP용 연마제 및 일본 히타찌사의 HS8005를 사용하여 연마성능시험을 실시하였다. CMP 연마장비는 미국 회사 (Strasbaugh)의 6EC를 사용하였고, 대상 웨이퍼는 PETEOS를 도포하여 8인치 웨이퍼 전면에 산화막이 형성된 웨이퍼와 Si_3N_4 를 도포한 8인치 웨이퍼 전면에 질화막이 형성된 웨이퍼를 대상으로 실시하였다.

33> 연마성능시험 기준은 다음과 같다.

34> 1) Pad : IC1000/SUBAIV (미국 Rodel사 시판제품)

35> 2) 막후측정기 : Nano-Spec 180 (미국 Nano-metrics사 시판제품)

36> 3) 표 속도 : 70 rpm

37> 4) 스펀들 속도(Spindle Speed) : 70 rpm

38> 5) 하강력(Down Force) : 4 psi

▷ 6) 배압력(Back Pressure) : 0 psi

▷ 7) 연마제 공급량 : 100 ml/min.

▷ 상기 조건에서 각각의 연마제를 이용하여 1분간 연마를 실시한 후 연마에 의해 제거된 두께 변화로부터 연마속도를 측정하였으며, 각각의 연마제에 대해 3회 이상의 연마 특성 결과를 평균 하여 나타내었다.

▷ 또한, 마이크로-스크래치는 Surfscan 6200 (미국 KLA-Tencor사 시판제품)을 사용하여 측정하였다. 각각의 실시예, 비교예 및 HS8005 연마제에 대한 연마성능의 결과를 표 3에 나타내었다.

▷ [표 3] 각각의 연마제에 대한 연마성능 결과

구분	산화막 연마속도 (Å/min)	질화막 연마속도 (Å/min)	산화막:질화 막연마율비 (선택비)	WIWNU (%)	산화막 잔류입자 (#)	질화막 잔류입자 (#)	스크래치 (#)
실시예 1	3200	60	53 : 1	1.8	75	296	1
실시예 2	3210	59	54 : 1	1.9	63	225	1
실시예 3	3205	59	54 : 1	1.9	63	225	1
실시예 4	2780	50	55 : 1	1.9	63	225	0
실시예 5	2800	51	54 : 1	1.9	63	225	0
실시예 6	3200	61	54 : 1	1.9	63	225	1
실시예 7	3250	59	55 : 1	1.9	63	225	1
실시예 8	3190	60	53 : 1	1.9	63	225	1
실시예 9	2760	49	56 : 1	1.9	63	225	0
실시예 10	2750	50	55 : 1	1.9	63	225	1
비교예 1	3800	520	7 : 1	4.7	356	278	3
HS 8005	2500	55	45 : 1	1.9	529	543	4

▷ 표 3의 분석 결과를 살펴보면, 모든 실시예의 연마제는 히타찌에 의해 산화막의 연마 속도가 높았으며 선택비가 10이상 높았다. 그리고 특히 잔류 입자의 스크래치의 특성에서 매우 좋은 결과를 나타냈다. 다만 비닐 계열의 모노머(실시예 4, 5, 9 및 10)를 혼합한 첨가제의 연마제는 고밀도 패턴용이기 때문에 산화막 연마율이 다른 실시예에 비해 좀 떨어지지만 질화막의 연마율 또한 낮기 때문에 고밀도 패턴에의 적용에서 소자의 손실을 최소화 할 수 있다. 비교예의

연마제는 화학적 첨가제가 없기 때문에 질화막의 연마율이 높았으며 매우 낮은 선택비를 보였다. 그리고 잔류 입자와 스크래치 특성이 나쁘게 나타났다.

- > 한편, 종래 기술의 연마제(히타찌사의 HS 8005) 및 본 발명에 따른 화학기계적 연마용 연마제의 잔류 입자 및 스크래치 테스트 결과를 비교하기 위하여 도 3과 4에 나타내었다.
- > 도 3(a)와 도 3(b)는 각각 종래 기술의 연마용 연마제 및 본 발명의 일 실시예에 따른 CMP용 연마제의 연마 특성중 산화막 필름에 대한 잔류 입자 비교 실험 결과이다.
- > 또한, 도 4(a)와 도 4(b)는 각각 종래 기술의 연마용 연마제 및 본 발명의 일 실시예에 따른 CMP용 연마제의 연마 특성중 질화막 필름에 대한 잔류 입자 비교 실험 결과이다.
- > 이들 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법은 레이저를 웨이퍼 표면에 스캔하여 각 사이즈 별로 잔류 입자를 카운팅하고 또한 스크래치를 발견하는 방법이다. 결과에서 보이듯이 산화막의 잔류 입자를 비교 해보면 본 발명의 연마제를 이용한 CMP에서 더 적은 잔류 입자의 스크래치를 볼 수 있으며 질화막에서도 또한 본 발명의 연마제가 더 적은 잔류 입자의 분포를 보인다. 각 사이즈별 잔류 입자의 분포에서도 본 발명의 연마제의 결과가 히타찌에 비해 훨씬 더 작은 결함수(결함의 갯수)를 가지는 것을 알 수 있다(Y축의 범위에서).
- 00> (실시예 11)
 - 01> 본 발명의 CMP용 연마제 중에서 화학적 첨가제의 농도에 따른 CMP공정의 결과를 살펴보기 위하여 저밀도 패턴용과 고밀도 패턴용으로 나누어 폴리머타입과 모노머타입의 화합물을 용매에 대해 각각 3중량%, 5중량% 및 10중량%가 되도록 첨가하여 화학적 첨가제를 제조한 후 각 화학적 첨가제에 대한 연마특성을 조사하여 이의 결과를 표 4에 나타내었다.
 - 02> [표 4]화학적 첨가제의 농도에 따른 CMP공정의 결과

		10중량%	5중량%	3중량%
저밀도 패턴용	산화물 제거율 (A/min)	2310	2780	3170
	질화물 제거율 (A/min)	45	53	59
고밀도 패턴용	산화물 제거율 (A/min)	2010	2530	2800
	질화물 제거율 (A/min)	42	45	51

4> 상기 표 4에 알 수 있는 바와 같이, 화학적 첨가제의 농도가 줄어들면서 산화막의 연마제거율이 높아짐을 알 수 있고 실제 공정에서 적어도 산화막의 연마제거율이 2000이상 되고 수율을 고려하여 2500 이상이 되면 좋기 때문에 5중량% 이하의 농도가 더욱 적당하다. 그리고 3중량%에서는 매우 높은 산화막 연마제거율과 적당한 질화막 제거율로 인해 매우 바람직한 공정이 가능하게 된다.

【발명의 효과】

5> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 STI CMP용 연마제로서 필수적으로 갖추어야 하는 여러 특성에 대해 우수한 물성을 가진 연마제의 제조가 가능하게 되었고, 이러한 연마제를 STI CMP용 연마제로서 사용할 경우, 초고집적 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴에 대한 적용이 가능하다.

6> 또한, 본 발명에 의한 CMP용 연마제는 연마율(Removal rate), 연마 선택비, 및 면내 불균일성(WIWN)이 우수하며, 마이크로-스크래치를 최소화하는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

세리아 슬러리와

폴리머타입과 모노머타입을 혼합 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 화학적 첨가제를 포함하는 CMP용 연마제.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 세리아 슬러리는 세리아 분말, 물 및 음이온계 고분자 화합물을 포함하며 점도 거동이 뉴턴 거동을 나타내는 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 3】

제 2항에 있어서, 상기 음이온계 고분자 화합물은 폴리메타크릴산, 암모늄 폴리메타크릴레이트, 폴리카르복실네이트, 및 카르복실-아크릴 폴리머로 구성된 군으로부터 선택되어진 어느 하나인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입으로서는 폴리아크릴산 (PAA)이고, 상기 모노머타입으로서는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 에틸-메타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물임을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 슬러리 대 상기 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 6】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입으로는 폴리아크릴산(PAA)이고, 상기 모노머타입으로서는 비닐피리딘 또는 비닐피롤리돈임을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 상기 슬러리 대 상기 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입으로서는 알킬 메타크릴레이크이고, 상기 모노머타입으로서는 비닐아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 에틸-메타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물임을 특징으로 CMP용 연마제.

【청구항 9】

제 8항에 있어서, 상기 슬러리 대 상기 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 10】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입으로서는 알킬 메타크릴레이크이고, 상기 모노머타입으로서는 비닐피리딘 또는 비닐피롤리돈임을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 11】

제 10항에 있어서, 상기 슬러리 대 상기 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제.

【청구항 12】

세리아 슬러리를 준비하는 단계,
폴리머타입 물질과 모노머타입 물질을 반응기에서 혼합하고 합성하여 2가지 이상의 관능기를 가지는 합성물로서 화학적 첨가제를 제조하는 단계, 및
상기 슬러리와 상기 화학적 첨가제를 혼합하는 단계를 포함하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 13】

제 12항에 있어서, 상기 세리아 슬러리를 준비하는 단계는
세리아를 고상합성법으로 제조하는 단계,
상기의 제조된 세리아를 물과 혼합하는 단계,
상기 혼합단계로부터 얻어지 혼합물을 고에너지 분쇄 밀러로 분쇄하는 단계,
상기 분쇄단계로부터 얻어진 분쇄물을 고압 분산 장비로 분산시키는 단계,
상기 분산단계로부터 얻어진 분산물에 음이온계 고분자 화합물을 첨가하여 분산 안정화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 14】

제 13항에 있어서, 상기 음이온계 고분자 화합물은 폴리메타크릴산, 암모늄 폴리메타크릴레이트, 폴리카르복실네이트, 및 카르복실-아크릴 폴리머로 구성된 군으로부터 선택되어진 어느 하나인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 15】

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 상기 음이온계 고분자 화합물은 0.0001 내지 10 중량%를 첨가하는 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 16】

제 13항에 있어서, 상기 분산 안정화단계 후에 필터를 사용하여 대입자를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 17】

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 상기 화학적 첨가제를 제조하는 단계의 상기 폴리머타입은 분자량이 2,000 내지 1,000,000인 폴리머인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 18】

제 12항 내지 제 13항에 있어서, 상기 화학적 첨가제를 제조하는 단계는 상기 합성물에 용매를 더 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 19】

제 18항에 있어서, 상기 합성물에 용매를 추가로 첨가하는 단계는 상기 합성물이 용매에 대해 0.03 내지 10 중량%로 되도록 용매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 20】

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 상기 화학적 첨가제중에서 상기 폴리머타입은 폴리아크릴산(PAA) 또는 알킬 메타크릴레이크이고, 모노머타입은 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 에틸-메

1020 [REDACTED] 0880

출력 일자: 2004/5/21

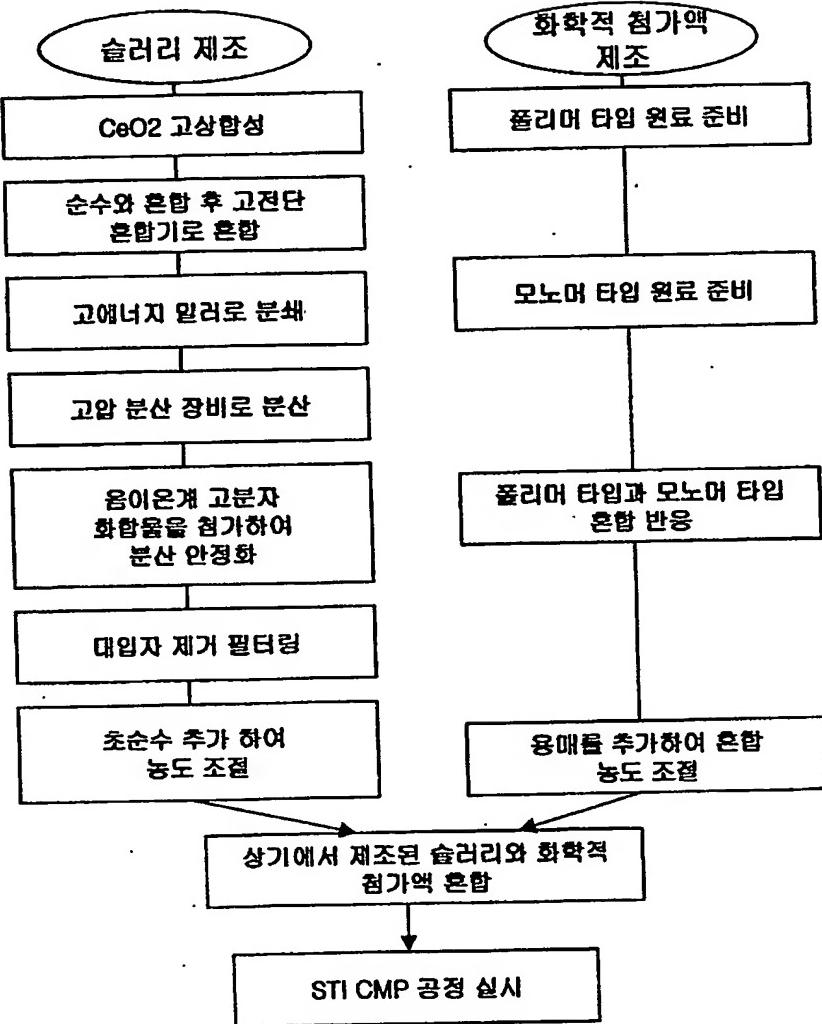
타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물임을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【청구항 21】

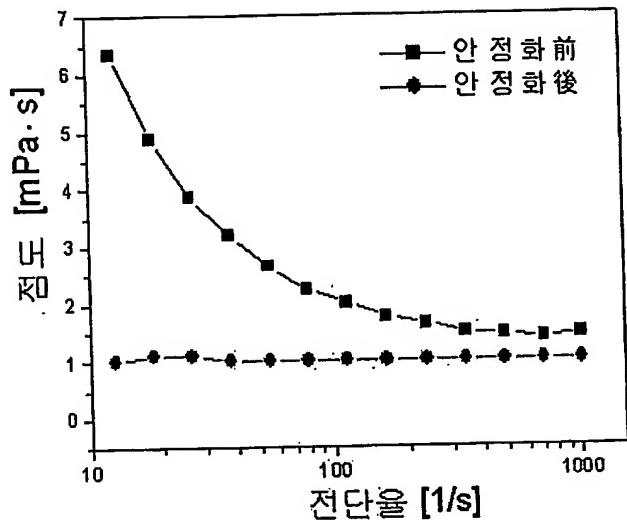
제 20항에 있어서, 상기 슬러리 대 상기 화학적 첨가제의 혼합 비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 CMP용 연마제의 제조 방법.

【도면】

【도 1】



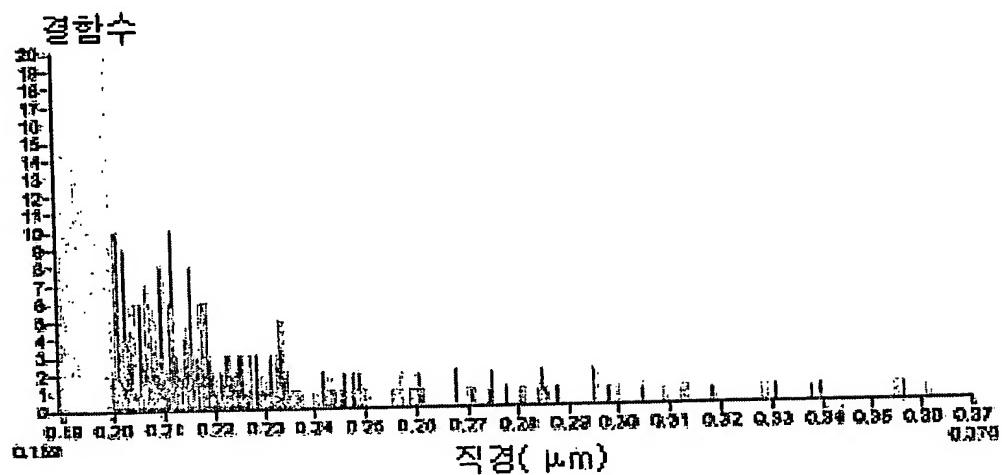
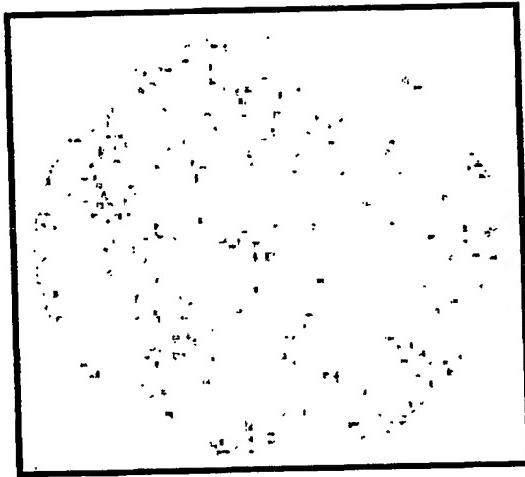
【도 2】



1020 0880

출력 일자: 2004/5/21

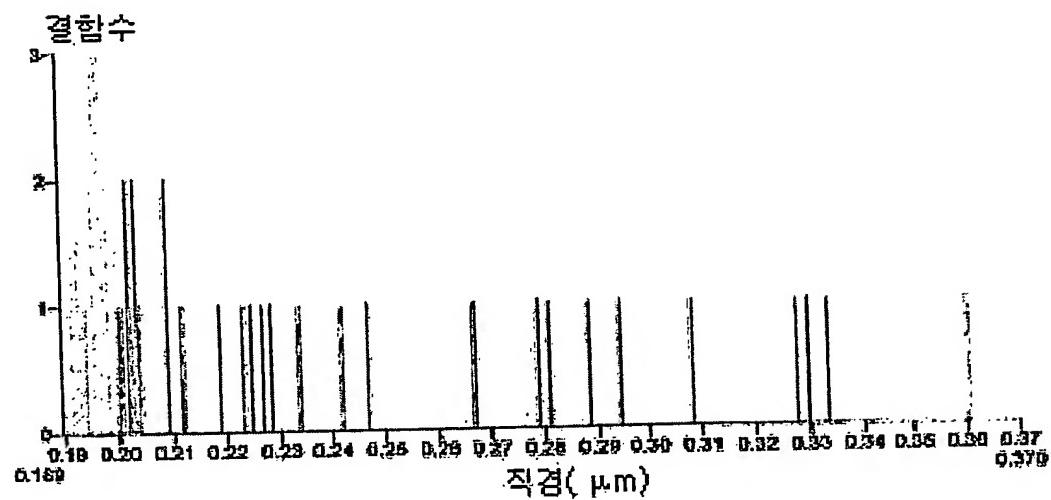
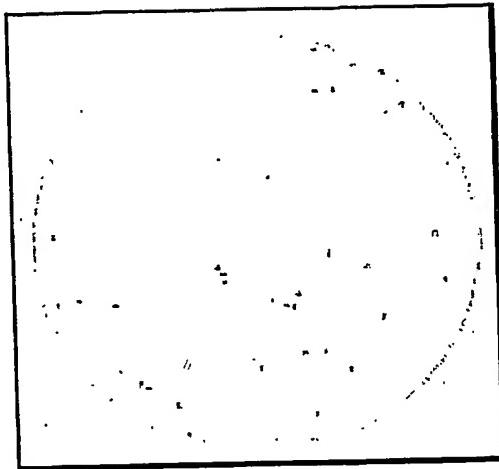
【도 3a】



1020 0880

출력 일자: 2004/5/21

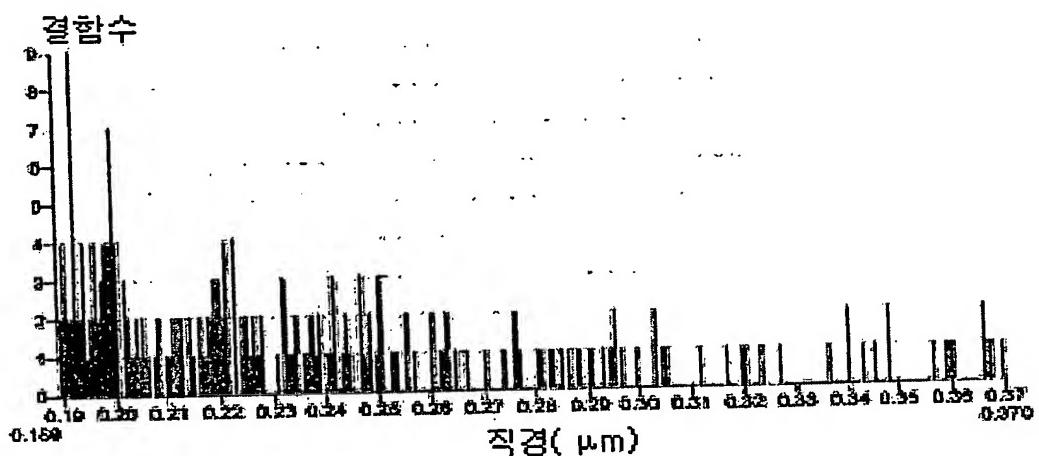
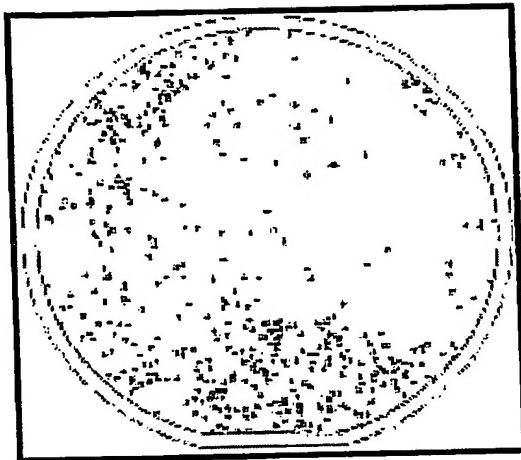
【도 3b】



1020 0880

출력 일자: 2004/5/21

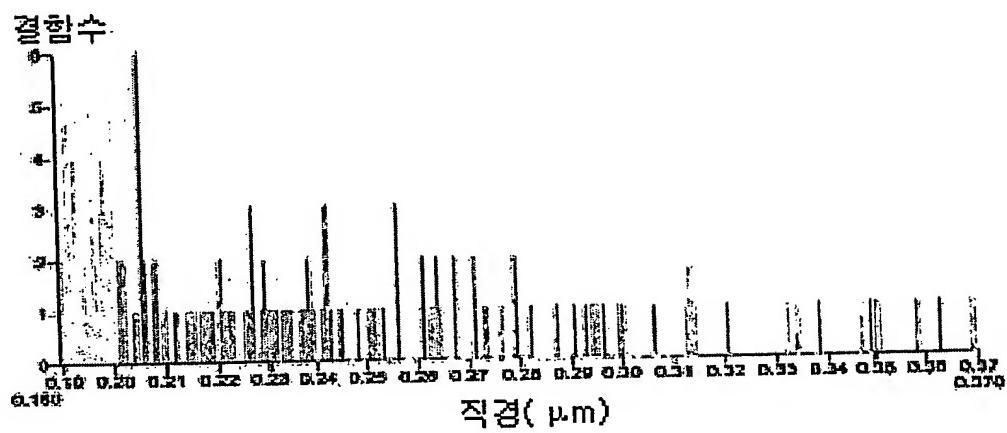
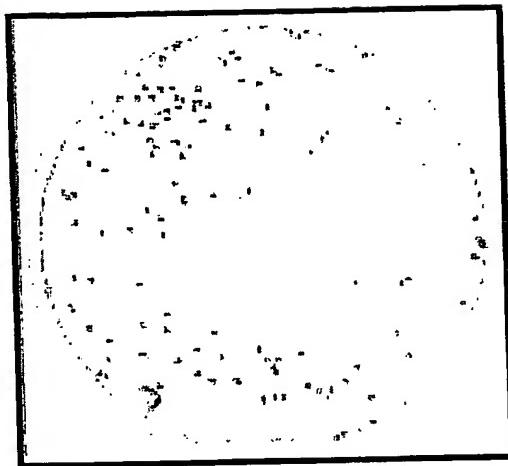
【도 4a】



1020 0880

출력 일자: 2004/5/21

【도 4b】



【도 5】

